



PREGLEDNI RAD - SCIENTIFIC REVIEW

Kemijska onečišćivala iz okoliša i njihovi ostaci u hrani životinjskog podrijetla

Jelka Pleadin¹, Tanja Bogdanović², Teuta Murati³, Ivana Kmetič^{3*}¹ Hrvatski veterinarski institut, Laboratorij za analitičku kemiju, Savska cesta 143, 10000 Zagreb, Hrvatska² Hrvatski veterinarski institut, Veterinarski zavod Split, Laboratorij za analitičku kemiju i rezidue, Poljička cesta 33, 21000 Split, Hrvatska³ Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Laboratorij za toksikologiju, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska* Dopisni autor: ikmetic@pbf.hr

Sažetak

Predstavnike onečišćivala podrijetlom iz okoliša čine teški metali, dioksini, organofosforni i organoklorini spojevi, uključujući poliklorirane bifenile (PCB-e), pesticidi i mikotoksini. Njihova prisutnost u hrani životinjskog podrijetla može biti posljedica hranidbe životinja onečišćenom hranom i vodom (carry-over effect) ili izravne uporabe onečišćenih sastojaka u proizvodnji (npr. začina), odnosno općenito neprimjerenih uvjeta u kojima se provodi prerada hrane. Kemijski toksikanti podrijetlom iz okoliša, koji ulaze u prehrambeni lanac putem pojavnosti njihovih ostataka u hrani životinjskog podrijetla, u ljudskom se organizmu mogu očitovati biološkom aktivnošću koja može biti uzrokom štetnih učinaka po ljudsko zdravlje. Toksični učinak kod potrošača između ostalog ovisi o količini pojedinog onečišćivala u hrani te njegovom unosu u organizam. Kako bi se smanjio rizik od prisutnosti kemijskih toksikanata iz okoliša u hrani životinjskog podrijetla, važno je provođenje sustavnih kontrola u svim kritičnim točkama tijekom procesa proizvodnje i skladištenja, počevši od sirovina koje se koriste u proizvodnji, pa do finalnih proizvoda.

Ključne riječi: kemijska onečišćivala, okoliš, teški metali, pesticidi, dioksini, poliklorirani bifenili, mikotoksini, hrana životinjskog podrijetla

Abstract

Representatives of environmental contaminants are heavy metals, dioxins, organophosphorus and organochlorine compounds, including polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides and mycotoxins. Their presence in food of animal origin can be due to the animal feeding with contaminated food and water (carry-over effect) or direct contamination as a result of contaminated ingredients in production (e.g. spices) or generally inappropriate conditions in food processing. Toxicity of environmental chemicals that enter the food chain through their occurrence as residues in food of animal origin can be manifested in the human organism by adverse biological activity. Toxic effects among consumers depend inter alia on the amount of individual contaminants in food and their intake into the body. In order to reduce risk of exposure to chemical toxicants present in the food of animal origin, it is important to carry out systematic controls at all critical points during the production and storage process, starting from the raw materials used in the production to the final product.

Key words: chemical contaminants, environment, heavy metals, pesticides, dioxins, polychlorinated biphenyls, mycotoxins, food of animal origin

Uvod

Brojni postojani onečišćivači okoliša (eng. *Persistent Organic Pollutants*, POPs) imaju tendenciju kumulacije u životinja te se posljedično često mogu naći u različitim vrstama mesa i mesa peradi, ribi, jajima i mlijeku te njihovim proizvodima. Hrana životinjskog podrijetla može biti onečišćena različitim kemijskim toksikantima podrijetlom iz okoliša, uslijed izloženosti životinja tijekom farmaskog uzgoja i/ili u različitim fazama proizvodnje hrane. Onečišćivala podrijetlom iz okoliša mogu nastati kao posljedica tehnološke aktivnosti čovjeka, prometa, prirodnih katastrofa i incidenata te posebice nekontroliranog spaljivanja otpada, a mogu ući u proizvodni lanac putem stočne hrane i vode ili putem tla.

Prisutnost različitih onečišćivala podrijetlom iz okoliša u hrani životinjskog podrijetla može biti posljedica onečišćenja sirovina koje se koriste u proizvodnome procesu ili već gotovih proizvoda. Onečišćenje putem stočne hrane i vode može biti i posljedica prisutnosti endogenih biljnih toksina ili mikotoksina u hrani. Biehl i Buck (1987) su došli do zaključka da, prema procjenama u odnosu na druge različite izvore onečišćenja, najmanje 80% rezidua prisutnih u hrani životinjskoga podrijetla potječe od stočne hrane. Također, morski okoliš je konačno odredište mnogobrojnih kemijskih onečišćivala koja se koncentriraju u tkivima morskih životinja i posljedično utječu na sigurnost hrane morskog podrijetla. Riba, koja je pri vrhu hranidbenog lanca morskog okoliša, može tijekom životnog ciklusa kumulirati značajne količine kemijskih toksikanata



(Hajeb i sur., 2014). Školjkaši su također podložni i kemijskim onečišćenjima te predstavljaju vrlo osjetljiv proizvod u smislu zdravstvene ispravnosti (Bogdanović i sur., 2014).

Kemijski toksikanti koji ulaze u prehrambeni lanac u ljudskom se organizmu mogu očitovati biološkom aktivnošću, koja može biti uzrokom učinaka štetnih po ljudsko zdravlje, a toksični učinak u organizmu pri tom ovisi o njihovoj količini u hrani i unosu od strane potrošača (Toldrá i Reig, 2007). Kako bi se smanjio rizik od prisutnosti kemijskih toksikanata iz okoliša, važno je i sustavno pridržavanje i provođenje svih zakonskih odredbi uvođenjem HACCP sustava (eng. *Hazard Analysis and Critical Control Points*, HACCP) u svim kritičnim točkama procesa proizvodnje i skladištenja. Nužno je provoditi kontinuirano uzorkovanje različitog biološkog materijala (tjelesnih tekućina i tkiva) životinja, koje se uzgajaju u svrhu proizvodnje hrane životinjskog podrijetla, a uzorkovanje treba provoditi kako tijekom razdoblja tova na poljoprivrednom gospodarstvu, tako i u klaonicama, uz nužnu kontrolu i gotovih proizvoda namijenjenih tržištu. Sustavni monitoring toksičnih kemijskih tvari treba se provoditi sukladno usvojenim državnim godišnjim planovima, i to ne samo na državnoj razini, već i od strane svakoga subjekta u poslovanju s hranom, uz primjenu validiranih *screening* i potvrdnih analitičkih metoda u ovlaštenim kontrolnim laboratorijima (Pleadin i Bogdanović, 2016).

Glavni predstavnici kemijskih onečišćivala podrijetlom iz okoliša uključuju teške metale, dioksine, organofosforne i organoklorne spojeve, uključujući poliklorirane bifenile (eng. *Polychlorinated biphenyls*, PCB-e), pesticide i mikotoksine. Njihova prisutnost u hrani životinjskog podrijetla može biti posljedica hranidbe životinja onečišćenom hranom i vodom (učinak transfera; tzv. *carry-over effect*) ili izravne uporabe onečišćenih sastojaka (npr. začina), odnosno neprimjerenih uvjeta u kojima se provodi prerada hrane životinjskog podrijetla.

Teški metali

U toksične metale se ubrajaju metali koji nisu biogeni, odnosno djeluju isključivo toksično, i to: olovo (Pb), živa (Hg), kadmij (Cd), arsen (As), talij (Tl) i uranij (U). Neki teški metali su neophodni za žive organizme (biogeni), kao što su cink (Zn), željezo (Fe), molibden (Mo), mangan (Mn), kobalt (Co) i selen (Se). Značajne količine metala u krmivima te posljedično u krmnim smjesama mogu biti rezultat načina poljoprivredne ili industrijske proizvodnje ili posljedica namjerne zlouporabe. Izvori teških metala su u rudnicima, talionicama metala, organskim i mineralnim gnojivima i komunalnom otpadu. Teške metale biljke prvenstveno asimiliraju preko korjena iz tla, a manjim djelom i preko nadzemnih organa iz atmosfere. Usvajanje i nakupljanje elemenata u biljkama zavisi od brojnih endogenih i egzogenih čimbenika. Toksični kemijski elementi u vodenom ekosustavu potječu iz prirodnih (geotermalna aktivnost) i antropogenih izvora (industrijska, poljoprivredna i rudarska proizvodnja). Prvenstveno zbog veće koncentracije nekoliko toksičnih metala (kadmija, olova, žive) morski organizmi su bili podvrgnuti opsežnim istraživanjima u usporedbi s kopnenim organizmima. Zbog zahtjevnih postupaka u dobivanju reprezentativnih uzoraka prikladnih za analizu anorganskih i organskih onečišćivala (metala, policikličkih aromatskih ugljikovodika) u morskoj vodi, tijekom posljednjih desetljeća,

ribe i školjkaši su se koristili kao kvantitativni pokazatelji onečišćenja morskog okoliša (Claisse, 1989; Oliveri Conti i sur., 2012).

Tablica 1. prikazuje izvore pojedinih teških metala iz okoliša i moguću kumulaciju u životinjskim tkivima. Najvažnije kemijske grupe za koje se vezuju metali su: sulfhidrilna, fosfatna, amino i imino, karboksilna i fenolna grupa. Teški metali često imaju izravne toksične učinke na fiziološke procese sisavaca, budući da se pohranjuju u tkivima ili u njih ugrađuju, ponekad i trajno (Mariam i sur., 2004), a smatra ih se posebno opasnim po ljudsko zdravlje, jer se prilikom pripreme hrane ne uklanjaju te imaju i sklonost bio-akumulacije, što povećava njihovu koncentraciju u organizmu. U cilju kontrole hrane i procjene unosa metala u organizam Svjetska zdravstvena organizacija (eng. *World Health Organization*, WHO) i Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih naroda (eng. *Food and Agriculture Organization*, FAO) donijele su preporuke o podnošljivom tjednom/mjesečnom unosu teških metala u organizam (FAO/WHO, 2004; FAO/WHO, 2011) (Tablica 2).

Tablica 1. Metali, njihovi izvori u okolišu i kumulacija u životinjskim tkivima (NRC, 2005)

Table 1. Metals, their environmental sources and cumulation in animal tissues (NRC, 2005)

metal	izvor	kumulacija u životinjskom tkivu
arsen (anorganski)	morske biljke, riblji proizvodi i dodatni minerali	riba, dvoljuštarni mekušci
kadmij	mineralni dodaci (kao što su fosfat, izvori cinka); stočna hrana/žitarice (ovisno o zemljopisnom području); izmet, kanalizacija, mulj ili fosfatna gnojiva mogu obogatiti tlo kadmijem	bubrezi i jetra najveće koncentracije imaju školjke, kamenice, losos i gljive manje koncentracije u mesu, jajima i peradi
olovo	onečišćeno tlo, olovne boje, voda iz vodovodnog sustava koja sadrži olovo, baterije; mineralni dodatci (bakreni sulfat, cinkov sulfat, cinkov oksid); olovo je također prirodno onečišćivalo kalcijevog karbonata (vapnenac) u nekim regijama	kosti, mozak i bubrezi
živa	antropogeno onečišćenje, riblje brašno	jetra, bubrezi, ribe, morski sisavci

Tablica 2. Podnošljivi tjedni unos (PTU) teških metala (FAO/WHO, 2004; FAO/WHO, 2011)

Table 2. Tolerable weekly intake (TWI) of heavy metals (FAO/WHO, 2004; FAO/WHO, 2011)

teški metal	PTU $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}^c$
anorganski arsen	u postupku nove procjene, stara vrijednost od 15 ukinuta
ukupna živa	5
olovo ^a	21
kadmij ^b	25

^a Za olovo postoji samo preporuka o podnošljivom tjednom unosu (FAO/WHO, 2011)

^b Za kadmij se izražava podnošljivi mjesečni unos – PMU u $\mu\text{g kg}^{-1}$ tjelesne mase temeljem (FAO/WHO, 2011)

^c PTU $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ TM}$, podnošljivi tjedni unos u mikrogramima po kilogramu tjelesne mase

Po pitanju onečišćivala mesnih proizvoda, najznačajniji teški metali su Cd, Pb, As i Hg, a posebno Cd i Pb, čija je prisutnost u mesnim proizvodima potvrđena u brojnim istraživanjima (Ferreira i sur., 2006; González-Weller, 2006; Hoha i sur., 2014). Cd je primarno toksičan za bubrege, posebno za stanice njegovih proksimalnih tubula u kojima se s vremenom kumulira te može uzrokovati renalnu disfunkciju. Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) Cd je svrstala u skupinu 1 sigurnih karcinogena za ljude (IARC, 1993a). Utvrđeni postotni udio uzoraka u kojima je Cd bio prisutan u količinama iznad definiranih najvećih dopuštenih količina (NDK) iznosio je 3,6% u govedini, ovčetini i kozletini, 1,6% u svinjetini, 3,7% u jetri i 1,0% u bubregu različitih domaćih životinja (Andrée i sur., 2010). Pb je u niskim koncentracijama prisutan u većini namirnica, pa tako i mesnim proizvodima, dok je u iznutricama i mekušcima utvrđeno onečišćenje s Pb viših razina (Kan i Meijer, 2007). Pb se nakuplja u biljkama i životinjama, čime se povećava njegova koncentracija u prehranbenome lancu (Halliwell i sur., 2000). Kronični učinci Pb manifestiraju se kao kolike, opstipacija, anemija, povišen krvni tlak i drugi. Ukoliko razine rezidua prelaze NDK, zbog kumulativnih učinaka u ljudskome tijelu, koji su posljedica opetovane i dugotrajne konzumacije, dolazi do neželjenih učinaka po zdravlje (neurotoksičnost, hemotoksičnost, nefrotoksičnost) te je stoga obaveza svih uzgajivača stoke i prerađivača mesa svesti mogućnost onečišćenja na najmanju moguću mjeru.

Istraživanja pokazuju da su razine Cd i Pb u uzorcima bubrežnoga i jetrenoga tkiva bile veće od onih u uzorcima mišićnoga tkiva te da niti jedan od uzoraka mišićnoga tkiva nije sadržavao razine Cd i Pb veće od NDK definiranih u brojnim zemljama svijeta, odnosno definiranih od strane međunarodnih organizacija (Andrée i sur., 2010). Glavni izvori onečišćenja proizvoda od svinjskoga mesa jesu mineralne sastavnice komercijalnih krmiva koja se koriste u prehrani životinja te začini koji se dodaju prerađenoj svinjetini. Lukáčová i sur. (2014) su utvrdili više prosječne koncentracije Pb ($4,32 - 11,02 \mu\text{g kg}^{-1}$) u homogeniziranim uzorcima Malokarpatske i Lovecke salame u koje su dodani aditivi i začini. Nkansah i Amoako (2010) su utvrdili prisutnost visokih razina Pb u sirovinama koje se kor-

iste u proizvodnji mesnih proizvoda, i to u crnom i bijelom papru ($0,965$, odnosno $0,978 \text{ mg kg}^{-1}$), a Ozkutlu i sur. (2006) do istih su rezultata došli analizirajući uzorke češnjaka ($0,99 \text{ mg kg}^{-1}$). Istraživanje provedeno na uzorcima prerađenoga mesa, uključujući slaninu, kobasice i salamu, pokazalo je da se najviše koncentracije Pb i Cd nalaze u salamama ($0,96 \text{ mg kg}^{-1}$, odnosno $0,21 \text{ mg kg}^{-1}$) te kobasicama ($0,82 \text{ mg kg}^{-1}$, odnosno $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$), dok su se vrijednosti utvrđene u slanini i šunki kretale od $0,58$ do $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ za Pb, odnosno od $0,11$ do $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ za Cd (Hoha i sur., 2014). Razine Cd značajno veće od najvećih dopuštenih zakonodavstvom ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ u proizvodima od svinjskoga mesa) objašnjene su činjenicom da analizirana salama pripada u jako začinjene. Utvrđeno je da su As i Hg u mesnim proizvodima zastupljeni u zanemarivim koncentracijama, često nižim od granice detekcije primijenjenih analitičkih metoda, što se objašnjava time da je transfer ovih spojeva iz krmiva u jestiva tkiva sisavaca vrlo oskudan (Kan i Meijer, 2007).

Teški metali predstavljaju najznačajniji oblik onečišćenja vodenog okoliša uslijed toksičnosti i kumulacije od strane vodenih organizama (Authman i sur., 2015). Sadržaj teških metala u ribama može značajno varirati i ovisan je o vrsti, spolu, starosti, godišnjem dobu, načinu prehrane i dostupnosti hrane. Koliko je složena razdioba udjela metala u morskim organizmima i proizvodima potvrđuje i legislativa kojom su propisane NDK vrijednosti toksičnih kemijskih elemenata za Cd, Hg i Pb (Uredba Komisije (EZ) br. 1881/2006), s najvećim NDK vrijednostima za različite vrste riba. Redovita kontrola zastupljenosti kemijskih elemenata u hrani morskog podrijetla ima sve veće značenje, osobito ako se uzme u obzir povećanje proizvodnje i potrošnje jer se radi o visoko vrijednim namirnicama.

Ribe, školjke i rakovi su najveći izvori Hg i As u prehrani ljudi. Najčešće je onečišćenje s Hg u organskom obliku metil-Hg, najtoksičnijim organskim spojem Hg koji nastaje mikrobiološkom pretvorbom iz anorganskih spojeva u vodenim organizmima i ekosustavima (Hajeb i sur., 2014). Uslijed lakog vezanja na sulfhidrilne i amino skupine, Hg u organizmu inhibira enzimske aktivnosti i stvara stabilne spojeve koji se dugo kumuliraju u organizmu. Metil-Hg se sporo izlučuje iz organizma, a zbog lipofilnih svojstava, dobre apsorpcije iz crijeva i lake prolaznosti kroz hemato-encefalnu barijeru nakuplja se u mozgu, bubrezima, jetri, srcu i masnom tkivu. Izloženost Hg dovodi do oštećenja središnjeg živčanog sustava, neurotoksičnosti, usporenog mentalnog razvoja, sljepoće, cerebralne paralize. U smislu toksičnog djelovanja metil-Hg na ljudsku populaciju najugroženiju skupinu čine nerođena i mala djeca (neurorazvojna toksičnost), budući se Hg izlučuje mliječkom za vrijeme laktacije, a metil-Hg neometano prolazi transplacentarno zbog čega se dojiljama i trudnicama preporuča tek ograničena konzumacija hrane morskog podrijetla (Krželj i sur., 2011).

Opće preporuke o potrošnji ribe koje bi uravnotežile pozitivne i negativne učinke konzumacije ribe zbog velikog broja ribljih vrsta nije moguće definirati. Europska agencija za hranu je preporučila izradu prilagođenih profila potrošnje ribljih vrsta na nivou svake zemlje članice, u cilju pouzdane procjene rizika, kombinirajući sve pozitivne zdravstvene učinke i prekoračenje podnošljivog tjednog unosa metil-Hg (EFSA, 2015). Predatori na vrhu hranidbenog lanca, sabljarka, tuna, morski psi, dupini i



kitovi sadrže najveće koncentracije Hg ($> 6 \text{ mg kg}^{-1}$; NDK = 1 mg kg^{-1} mokre težine) uslijed efekta bioakumulacije i biomagnifikacije. Mišićno tkivo morskih riba prosječno sadrži $150 \mu\text{g kg}^{-1}$ Hg (NDK = $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ mokre težine) (Krželj i sur., 2011), dok udjeli Hg u školjkašima rijetko prelaze $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (NDK vrijednost) i najčešće su manji od granice kvantifikacije do $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bogdanović i sur., 2014). Vrijednosti metil-Hg prema nedavnoj studiji Europske agencije za sigurnost hrane (eng. *European Food Safety Authority*, EFSA) u hrani morskog podrijetla iznosile su od $38 \mu\text{g kg}^{-1}$ (različiti riblji proizvodi) - $1212 \mu\text{g kg}^{-1}$ (sabljarka). Osim sabljarkarke, veći udjeli metil-Hg utvrđeni su kod štuke ($394 \mu\text{g kg}^{-1}$), jastoga ($302 \mu\text{g kg}^{-1}$) i tune ($290 \mu\text{g kg}^{-1}$) (EFSA, 2015).

Morski organizmi obično sadrže znatne količine As prisutnog u različitim anorganskim i organskim oblicima što posljedično rezultira različitom toksičnošću. Koncentracija As u hrani morskog podrijetla je i do 10 puta veća nego u drugim namirnicama. Toksičnost As ovisi o kemijskom obliku i bioraspoloživosti, a anorganski oblici su toksičniji od organskih. As je svrstan u humane karcinogene (IARC, 1993a), a akutna izloženost dovodi do poremećaja rada krvožilnog i živčanog sustava te reakcije kože. Organski oblici As u ribama uključuju arsenobetain, arsenokolin, dimetilarseničnu kiselinu i monometilarseničnu kiselinu, koji nemaju ili imaju vrlo male toksične učinke. Vrijednosti ukupnog As u morskih organizama kreću se od $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ do $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ (vrijednosti izražene na suhu tvar; Francesconi, 2010). Podaci analitičkih istraživanja ukazuju da hrana morskog podrijetla sadrži najveće udjele ukupnog As, dok su koncentracije anorganskog As u ribama i većini ostalih morskih proizvoda općenito niske ($< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) (Munóz i sur., 2005).

Razine Cd u većini morskih organizama su uglavnom niske. Cd se prvenstveno kumulira u utrobi ribe (crijevo, jetra, bubreg), dok njegova akumulacija u mišiću ribe nije značajna (Cincier i sur., 1998; Ferreira i sur., 2010). Morski rakovi i pridnene ribe kumuliraju visoke razine Cd u svojim tkivima i do $4,81 \text{ mg kg}^{-1}$ (Barhoumi i sur., 2009). Dvoljuštarni mekušci kumuliraju također značajne količine Cd koje variraju s rasponima i preko dozvoljene NDK vrijednosti od 1 mg kg^{-1} , ovisno o vrsti školjke, razdoblju godine i stanju okolišnih uvjeta. Treba istaknuti kako su udjeli toksičnih kemijskih elemenata dvoljuštarnih mekušaca podložni sezonskim varijacijama ne samo uslijed stanja okoliša, već metabolizma i udjela mekog tkiva same vrste školjke (Bogdanović i sur., 2014).

Vrijednosti Pb u morskih organizama su uglavnom ispod dozvoljenih NDK vrijednosti. Bioakumulacija Pb u morskih riba također je niska (Dietz i sur., 1996), a unutarnji organi te posebno kosti i koža, predstavljaju glavna mjesta akumulacije, zbog čega morska riba nije značajan prehrambeni izvor ovog toksičnog metala. Jednako kao i za Cd, dvoljuštarni mekušci uslijed svog načina ishrane, fiziologije i okolišnih uvjeta kumuliraju značajne količine Pb, ponekad i veće od NDK vrijednosti od $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$, zbog čega dovode do potencijalnih opasnosti ukoliko se prijeđu preporučene podnošljive dnevne/tjedne vrijednosti. Studije provedene u cilju procjene rizika nastalih konzumacijom hrane morskog podrijetla, primarno ribe i proizvoda, te školjaka i proizvoda, ukazuju da nema rizika od toksičnih učinaka za prosječne konzumente, ali se potencijalne opasnosti kod kroničnih konzumenata koji su dugotrajno i kontinuirano u niskim koncentracijama izloženi

teškim metalima pri unosu predatorskih vrsta riba (kao što su tuna, sabljarka, morski pas i mačka (primarno Hg) i list (primarno Pb)) ne smiju zanemariti (Olmedo i sur., 2013).

Dioksini

Iako se primarno nalaze u zraku, dioksini se iz zraka depoziraju u tlu, vodi, ulaze u hranidbene lance te se obzirom na lipofilna svojstva nakupljaju u masnome tkivu životinja. Vrste namirnica u kojima se mogu očekivati najviše koncentracije dioksina jesu mliječni proizvodi, meso i perad, jaja, riba i masno tkivo životinja (Edujee i Gair, 1996). Prema procjenama, u ljudi se više od 90% izloženosti dioksinima može pripisati unosu putem hrane, poglavito mesa i mliječnih proizvoda, ribe i školjakaša. Kako se ingestija dioksina putem onečišćene vegetacije i tla smatra glavnim putem izloženosti domaćih životinja, različite prakse tova, primjerice tov na ograničenom kontroliranom prostoru, ispaša te primjena krmiva s kontroliranim udjelom zrnja trebale bi značajno utjecati na koncentracije dioksina u konačnici prisutne u životinjskim tkivima.

Schechter i sur. (1997) su odredili koncentraciju dioksina u uzorcima hrane prikupljenim 1995. godine u SAD-u i utvrdili da ekvivalenti toksičnosti (eng. *Toxic Equivalent*, TEQ) iznose kako slijedi: 0,38 u govedini, 0,32 u piletini i 0,32 u svinjetini. Patandin i sur. (1999) su unos dioksina putem hrane istraživali u skupini nizozemske predškolske djece i zaključili da doprinos unosu dioksina putem mesa i mesnih proizvoda iznosi otprilike 20-25%. Krajem 2008. godine, kada su u uzorcima svinjskoga mesa otkrivene razine dioksina do 200 puta više od NDK, s tržišta Irske povučeno je više tona svinjetine i proizvoda od svinjskoga mesa, što je zabilježeno kao jedno od povlačenja najvećih količina mesa s tržišta potaknuto kemijskim onečišćenjem. Ovo onečišćenje a posteriori se povezivalo i s onečišćenim krmivima (WHO, 2014).

Općenito, rezultati istraživanja ukazali su na to da koncentracije dioksina značajno variraju ovisno o vrsti i pasmini domaće životinje, te da se u domaćih životinja uzgojenih u određenim zemljopisnim područjima mogu naći više koncentracije dioksina. Naglašena je i potreba daljnjih istraživanja usmjerenih na identifikaciju mogućih rizičnih čimbenika povezanih s razlikama u koncentraciji dioksina među različitim vrstama i pasminama životinja koje se uzgajaju u svrhu proizvodnje mesa (Feil i Ellis, 1998). Tablica 3. prikazuje najveće dopuštene količine dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani životinjskog podrijetla, definiranih Uredbom Komisije 1881/2006.

Dioksini su karcinogeni spojevi, ali imaju i mnogobrojne nekarinogene učinke koji uključuju aterosklerozu, hipertenziju, dijabetes, poremećaje u fiziologiji živčanog, imunskog, reproduktivnog i endokrinog sustava, posebice kod kronične izloženosti. Akutna izloženost rezultira oštećenjima jetre i pojavom klorakni kao specifičnog simptoma otrovanja. Izloženost dioksinima posebno je rizična za trudnice, odnosno plod „in utero“ te za dojenčad u ranom postnatalnom razdoblju. U znanstvenoj i stručnoj literaturi dokumentirani su brojni negativni učinci na zdravlje ljudi nastali kao posljedica izloženosti dioksinima te ih svi ističu kao jedne od najtoksičnijih kemijskih spojeva (Marinković i sur., 2010).

Tablica 3. Najveća dopuštena količina dioksina i dioksinima sličnih PCB-a u hrani (Uredba Komisije 1881/2006)

Table 3. Maximum levels of dioxins and dioxin-like PCBs in food (Commission Regulation 1881/2006)

hrana	zbroj dioksina (WHO-PCDD/F-TEQ) ^a	zbroj dioksina i dioksinima sličnih PCB-a (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) ^a
meso i mesni proizvodi (osim jestivih iznutrica) sljedećih životinja:		
– goveda i ovce	3 pg g ⁻¹ masti	4,5 pg g ⁻¹ masti
– perad	2 pg g ⁻¹ masti	4 pg g ⁻¹ masti
– svinje	1 pg g ⁻¹ masti	1,5 pg g ⁻¹ masti
jetra gore navedenih kopnenih životinja i iz njih dobiveni proizvodi	6 pg g ⁻¹ masti	12 pg g ⁻¹ masti
mišićno meso riba i proizvodi ribarstva, osim jegulja. Najveća količina primjenjuje se na rakove, osim tamnog mesa raka te glave i prsa jastoga i sličnih velikih rakova (<i>Ne- phropidae</i> i <i>Palinuridae</i>).	4 pg g ⁻¹ svježe mase	8 pg g ⁻¹ svježe mase
mišićno meso jegulje (<i>Anguilla anguilla</i>) i njegovi proizvodi	4 pg g ⁻¹ svježe mase	12 pg g ⁻¹ svježe mase
sirovo mlijeko i mliječni proizvodi, uključujući mliječnu mast	3 pg g ⁻¹ masti	6 pg g ⁻¹ masti
kokošja jaja i proizvodi od jaja	3 pg g ⁻¹ masti	6 pg g ⁻¹ masti
životinjske masti:		
– goveda i ovce	3 pg g ⁻¹ masti	4,5 pg g ⁻¹ masti
– perad i farmska divljač	2 pg g ⁻¹ masti	4 pg g ⁻¹ masti
– svinje	1 pg g ⁻¹ masti	1,5 pg g ⁻¹ masti
miješane životinjske masti	2 pg g ⁻¹ masti	3 pg g ⁻¹ masti
Biljna ulja i masti	0,75 pg g ⁻¹ masti	1,5 pg g ⁻¹ masti
ulja morskih organizama (ulje iz tijela ribe, ulje iz riblje jetre i ulja drugih morskih organizama namijenjena prehrani ljudi)	2 pg g ⁻¹ masti	10 pg g ⁻¹ masti

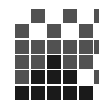
^a zbroj polikloriranih dibenzo-*para*-dioksina (PCDD) i polikloriranih dibenzofurana (PCDF), izraženih kao toksični ekvivalent Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), koristeći faktore ekvivalentne toksičnosti (WHO-TEF) te zbroj dioksina i dioksinima sličnih PCB-a (zbroj PCDD-a, PCDF-a i PCB-a, izraženih kao toksični ekvivalent WHO-a koristeći WHO-TEF). WHO-TEF za procjenu rizika za ljude na temelju zaključaka sa sjednice Svjetske zdravstvene organizacije u Stockholmu u Švedskoj 15. – 18. lipnja 1997. (Van den Berg i sur., 1998)

Poliklorirani bifenili

Poliklorirani bifenili su skupina toksičnih i izrazito postojanih organskih spojeva koju čini 209 srodnih spojeva, tzv. kongenera, a razlikuju se u broju i poziciji atoma klora vezanih na dva združena benzenska prstena (Costabeber i sur., 2006). *Ortho* – supstituirani PCB-i toksične učinke ostvaruju drugačijim intracelularnim mehanizmima djelovanja od *non ortho*- ili mono *ortho*-PCB-a čiji mehanizam toksičnosti je dioksinu sličan, a ostvaruje se vezanjem za Ah receptor (aril ugljikovodični receptor) i modificiranjem ekspresije gena (Kmetič i sur., 2012). O manifestacijama toksičnih učinaka PCB-a govore brojna izvješća u kojima se spominju kožni osipi (klorakne), nadražaj oka, oštećenje jetre, neuropatija, poremećaj endokrinih funkcija, imunosupresija i povećan rizik od raka (WHO, 1993). Značajna razina onečišćenja hrane s PCB-ima također je određena za ribu i riblje proizvode (Bayarri i sur., 2001), a potom za jaja, mlijeko i mliječne proizvode te meso i mesne proizvode (Kmetič i sur., 2012). Iako je proizvodnja PCB-a u većini zemalja svijeta zabranjena, znatna količina ovih spojeva još uvijek je u uporabi, pri čemu se čini da postojanost ovih spojeva u okolišu ovisi o stupnju kloriranosti spoja (WHO, 1993). Izvori PCB-a mogu biti i sirovine i drugi sastojci koji se koriste u preradi mesa. U kontekstu razine ostataka PCB-a, namirnicama od značaja pokazali su se meso i mesni proizvodi (Glynn i sur., 2000), a procjenjuje se da, u usporedbi s drugim namirnicama, meso i mesni proizvodi pridonose kumulativnim toksičnim učincima PCB-a u mjeri od 14–19% (Patandin i sur., 1999).

U mesu i mesnim proizvodima najčešće se nalaze jače klorirani pripadnici ove skupine (heptaklorobifenil PCB 180 > heksaklorobifenil PCB 153 > heksaklorobifenil PCB 138 > tetraklorobifenil PCB 52 = triklorobifenil PCB 28 = diklorobifenil PCB 10). Costabeber i sur. (2006) su zaključili da je učestalost prisutnosti PCB-a 180, koja iznosi 41%, te PCB-a 153, koja iznosi 16%, u mesu i mesnim proizvodima niska u odnosu na većinu drugih materijala prikupljenih iz okoliša. Literaturni podaci pokazuju da su najveće određene koncentracije PCB-a rezultat visoke liposolubilnosti ovih spojeva, uslijed čega se PCB-i vežu za lipidne komponente životinjskih tkiva i kumuliraju putem prehranbenoga lanca u farmских životinja. Zbog njihove visoke termodinamičke stabilnosti, ove spojeve teško je razgraditi na bilo koji način te su razgradnja u okolišu, kao i metabolička razgradnja, u načelu vrlo oskudne (Erickson, 1997). Što se tiče mesnih proizvoda, najviše razine PCB-a nađene su u *hot dog*-u i Bolonjskoj kobasici načinjenoj od mehanički otkošenoga mesa. Niže razine PCB-a utvrđene u salami ukazuju na mogućnost razgradnje PCB-a primjenom starter kulture tijekom procesa fermentacije (Costabeber i sur., 2006). Razine PCB-a određene u mesnim proizvodima u pravilu su bile veće od onih određenih u mesu, što ukazuje na mogući utjecaj načina prerade mesa na razine PCB-a (Schechter i sur., 1997).

Znanstveni odbor za hranu Europske unije (eng. *Scientific Committee on Food*, SCF) donio je 30. svibnja 2001. mišljenje o Procjeni rizika od dioksina i dioksinu sličnih PCB-a u hrani, ažurirajući svoje mišljenje od 22. studenoga 2000. o istom predmetu na temelju novih znanstvenih podataka koji su postali dostupni od donošenja posljednjeg mišljenja pri čemu je određen prihvatljiv tjedni unos od 14 pg WHO-TEQ/kg tjelesne težine za dioksine i dioksinu slične PCB-e. Preračunato na



prihvatljiv dnevni unos to iznosi 2 pg kg⁻¹ tjelesne težine što je u skladu s JECFA (eng. *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* - Zajednički odbor FAO/WHO za prehrambene aditive) određenom vrijednošću prihvatljivog dnevnog unosa od 2,3 pg kg⁻¹ tjelesne težine (EFSA, 2015).

Pesticidi

Pesticidi su selektivne, biološki aktivne tvari namijenjene sprječavanju prisutnosti nametnika ili njihovu uništenju, a procjenjuje se da bi bez primjene pesticida svjetska proizvodnja hrane pala za 30% (Biswas i sur., 2010). S kemijskog aspekta pesticidi predstavljaju spojeve žive, arsena, fosfora i drugih toksičnih elemenata. Uveliko se primjenjuju u primarnoj poljoprivrednoj proizvodnji radi zaštite usjeva, a u gotovoj hrani pojavljuju se u obliku rezidua. Značajniji pesticidi su insekticidi (sredstva za uništavanje insekata, parazita, muha, krpelja, itd.), rodenticidi (uništavanje glodavaca), herbicidi (sredstva za zaštitu od korova), fungicidi i drugi. Najveći dio pesticida otrovan je za domaće životinje, ribe, pčele i čovjeka, a neki među njima su i karcinogeni uslijed dužeg konzumiranja. Izvorište izloženosti životinja može biti njihovo izravno tretiranje pesticidima, udisanje onečišćenog zraka i ingestija onečišćenih krmiva, pri čemu svi spomenuti putevi unosa rezultiraju intoksikacijom životinja i kumulacijom ovih spojeva u prehranbenim proizvodima životinjskoga podrijetla. Kronična izloženost niskim dozama pesticida u ljudi rezultira mogućim toksičnim učincima od kojih su najizraženiji neurotoksični, imunotoksični i genotoksični učinci te toksično djelovanje na reproduksijski sustav (Murati i sur., 2014). Zbog navedenog praćenje prisustva pesticida postaje obavezno, kako u namirnicama biljnog tako i u namirnicama životinjskog porijekla, sukladno Uredbi Komisije 396/2005.

Skupine pesticida koje su u kontekstu onečišćenja mesa i mesnih proizvoda najopsežnije i najviše istraživane predstavljaju postojeće onečišćivače okoliša, pri čemu je najčešće analizirano sljedećih 5 podskupina ovih spojeva: organoklorni pesticidi (eng. *Organochlorinated Pesticides*, OCPs), organofosforni pesticidi (eng. *Organophosphorus Pesticides*, OPPs), sintetski piretroidi (eng. *Synthetic Pyrethroid Pesticides*, PYRs), karbamati i triazini (LeDoux, 2011). Primjeri organoklornih insekticida su DDT – diklorodifeniltri-kloretan, dieldrin, aldrin, klordan, lindan (γ izomer heksaklorcikloheksana), endosulfan, i dr. Odredbama Stockholmske konvencije iz 80.-tih godina prošloga stoljeća zabranjena je upotreba mnogih spojeva ove skupine (DDT, dieldrin, klordan) u poljoprivredne svrhe, ujedno i u domaćinstvima, nakon što je ustanovljeno da su izuzetno stabilni i lipofilni te da se nakupljaju u životinjskom masnom tkivu (Castillo i sur., 2012). Ovi spojevi razlogom su zdravstvenih tegoba te ih se smatra kemikalijama koje remete endokrinu homeostazu te karcinogenim tvarima (Amaral-Mendes, 2002). U svrhu zaštite potrošača od izlaganja neprihvatljivo visokim razinama rezidua pesticida u hrani i krmivima, Europska komisija odredila je NDK za različite vrste hrane, u većini slučajeva iskazane kao zbroj koncentracija glavnog spoja i njegovih metabolita (EFSA, 2011).

Pesticidi u fermentiranim mesnim proizvodima, koji pripadaju kategoriji prehranbenih namirnica bogatijih mastima (dakle, prehranbenih namirnica koje sadrže > 20% masti), topljivi su u mastima, dok se u proizvodima s nižim sadržajem masti (od 2 - 20%) može naći kako lipofilne, tako i hidrofilne

pesticide. Zbog njihove visoke termodinamičke stabilnosti i visoke topljivosti u mastima, OCP-i se vežu na lipidne komponente životinjskih tkiva koja, kada čine sastojak hrane, predstavljaju glavni put unosa ovih spojeva u ljudski organizam. Budući da prehrana predstavlja glavno izvoriste kroničnoga izlaganja niskim dozama ovih tvari, LeDoux (2011) je naglasio da su ljudi ovim kemijskim tvarima također izloženi konzumacijom mesa i mesnih proizvoda. U Izvješću Europske Unije o prisutnosti rezidua pesticida u hrani navodi se da u većini namirnica životinjskoga podrijetla nije bilo detektabilnih rezidua pesticida (izvješteno je da je u 99,7% uzoraka razina ovih rezidua bila niža od granice kvantifikacije). U većini slučajeva, prisutnost ovakvih rezidua ponajprije valja pripisati onečišćenju podrijetlom iz okoliša do kojeg dolazi zahvaljujući postojanosti određenih skupina pesticida, pri čemu su najčešće nađeni DDT (16,5%) i heksaklorbenzen (10,9%). Veći udio uzoraka životinjskog podrijetla, kao što su ribe i plodovi mora te njihovi proizvodi, meso, perad i divljač te njihovi proizvodi, kao i jaja i njihovi proizvodi, imali su razine DDT i heksaklorbenzena koje su bile detektabilne (CFS, 2014).

Istraživanja posvećena određivanju pesticida kao onečišćivala mesa i mesnih proizvoda, usredotočena su na ispitivanje prisutnosti OCP-a, poglavito u masnom tkivu i mišićima te jetri svinja i goveda, kao i u mesnim proizvodima (mesnoj pašteti, kobasicama, konzerviranome mesu) (Covaci i sur., 2004; Nougadère i sur., 2012). Koncentracije OCP-a određene u mesnim proizvodima od govedega i svinjskoga mesa obično su bile niže od limita detekcije i/ili limita kvantifikacije analitičke metode (Garrido-Frenich i sur., 2007). Podaci pokazuju da su razlike u razinama pesticida prije i poslije prerade mesa značajne. Fermentacija mesnih proizvoda smanjila je koncentracije rezidua pesticida (u fermentiranim kobasicama) za 10% u odnosu na početnu razinu od 5 mg kg⁻¹ kada je riječ o DDT-u, odnosno za 18% u odnosu na početnu razinu od 2 mg kg⁻¹ kada je riječ o lindanu, što se objašnjava djelovanjem primjenjene starter kulture uvedene tijekom procesa prerade mesa (Abou-Arab, 2002). U istraživanju procjene rizika u 2006. godini određena je srednja koncentracija DDT u plodovima mora, uključujući i ribe, od 29,7 μ g kg⁻¹ (CFS, 2014).

Toksikološke sigurnosne granice za pesticide izražavaju se pojmovima akutna referentna doza (ARfD) i prihvatljivi dnevni unos (PDU, eng. ADI - *acceptable daily intake*), koji predstavljaju količinu pesticida koja može biti konzumirana u kratkome vremenu ili kroz cijeli život bez rizika za zdravlje potrošača (HAH, 2010). Tablica 4 prikazuje ARfD i PDU vrijednosti za egzemplarne pesticide različite kemijske klasifikacije i uporabe (WHO, 2012).

Tablica 4. Prihvatljivi dnevni unos (PDU) i akutne referentne doze (ARfD) za odabrane pesticide (WHO, 2012)

Table 4. Acceptable daily intake values (ADI) and acute reference doses (ARfD) for selected pesticides (WHO, 2012)

pesticid	kemijska klasifikacija	uporaba	PDU mg kg ⁻¹ TM ^a	ARfD mg kg ⁻¹ TM ^b
atrazin	heterociklički/ organoklorni/ s-triazin	herbicid	0-0,02 (2007*)	0,1
diklorvos	organofosforni	antihel- mintik/ insekti- cid	0-0,004 (2011)	0,1
glifosat	organofosforni	herbicid	0-1 (2004)	nepo- trebna
heksaklor- benzen	organoklorni	fungicid	povučen 0-0,0006 ^c (1978)	-
imazalil	heterociklički	fungicid	0-0,03 (2005)	0,05
klorpirifos	heterociklički/ organofosforni	insekti- cid	0-0,01 (1999)	0,1
malation	organofosforni	akaracid/ insekti- cid	0-0,3 (1997)	2
parakvat	heterociklički/ dipiridil	herbicid	0-0,005 (2003)	0,006

pesticid	kemijska klasifikacija	uporaba	PDU mg kg ⁻¹ TM ^a	ARfD mg kg ⁻¹ TM ^b
paration	organofosforni	akaracid/ insekti- cid	0-0,004 (1995)	0,01
permetrin	piretroid	insekti- cid	0-0,05 (1999)	nepo- trebna

^a PDU mg kg⁻¹ TM, prihvatljiv dnevni unos u miligramima po kilogramu tjelesne mase

^b ARfD mg kg⁻¹ TM, akutne referentne doze u miligramima po kilogramu tjelesne mase

^c uvjetna vrijednost obzirom da je heksaklorbenzen povučen iz uprabe

*godina kada je provedena posljednja evaluacija

Mikotoksini

Mikotoksini su toksični sekundarni metaboliti plijesni koje često onečišćuju različite vrste hrane i hrane za životinje. Literaturni podaci pokazuju da, slijedom činjenice da su mikotoksini prirodna onečišćivala krmiva, dolazi i do posljedičnog onečišćenja krmnih smjesa koje se koriste u hranidbi farmskih životinja, uslijed čega hrana životinjskog podrijetla također može biti onečišćena mikotoksinima, i to u značajnoj mjeri. Time su potrošači, osim izravno putem hrane biljnog podrijetla, mikotoksinima izloženi i neizravno (Bennett i Klich, 2003; Markov i sur., 2013; Pleadin i sur., 2014a). U Tablici 5. prikazani su primjeri hrane životinjskog podrijetla onečišćene mikotoksinima te učinci pojedinih mikotoksina na ljudsko zdravlje.

Tablica 5. Primjeri hrane životinjskog podrijetla onečišćene mikotoksinima

Table 5. Examples of food of animal origin contaminated with mycotoxins

mikotoksin	dokazani učinci na ljudsko zdravlje	pojavnost u hrani	najveća prijavljena razina (μg kg ⁻¹)	literatura
aflatoksin B ₁	karcinom jetre	jaja	0,4	Fukal i Sova, 1988
		svinjska jetra	0,5	Honstead i sur., 1992
		svinjski mišić	1,04	Sova i sur., 1990
		svinjski bubreg	1,02	Sova i sur., 1990
aflatoksin M ₁	hepatotoksičnost	kravlje mlijeko	0,33	Patterson i sur., 1980
okratoksin A	nefrotoksičnost	svinjska jetra	98	Koller, 1992
		bubrezi	89	Scheuer, 1989
		kobasice	3,4	Scheuer, 1989
zearalenon	endokrino-modulirajuće djelovanje (estrogeni učinak)	svinjska jetra	10	Sawinsky, 1989
		svinjski mišić	10	Sawinsky, 1989

Uobičajena onečišćivala mesnih proizvoda su aflatoksin B₁ (AFB₁) i okratoksin A (OTA) (Pleadin i sur., 2013; Perši i sur., 2014; Pleadin i sur., 2015a). AFB₁ je najpotentniji hepatokarcinogen poznat u sisavaca te ga IARC svrstava u 1. skupinu dokazanih humanih karcinogena (IARC, 2002). Prisutnost AFB₁

u hrani za životinje može biti razlogom smanjene proizvodnje hrane životinjskoga podrijetla i u različitim životinjskih vrsta uzrokovati niz toksičnih učinaka utvrđenih u slučajevima kada su domaće životinje bile tovljene hranom koja je sadržavala značajne razine AFB₁ (Richard, 2007; Herzallah, 2009). Po



pitanju OTA, obzirom na to da su istraživanja ukazala na njegovu široku rasprostranjenost te uzimajući u obzir njegovu nefrotoksičnost u ljudi i životinja, ovaj mikotoksin svrstan je u skupinu 2B mogućih humanih karcinogena (IARC, 1993b).

Istraživanja pokazuju da OTA može biti prisutan u mesu i iznutricama farmских životinja, posebno u bubregu i jetri svinja te nadalje i proizvodima životinjskog podrijetla proizvedenim iz onečišćenih sirovina kao rezultat prirodnog onečišćenja krmnih smjesa namijenjenih hranidbi životinja za proizvodnju mesa (Gareis i Scheuer, 2000; Asefa i sur., 2011). Povišene razine OTA-e utvrđene su u fermentiranim i drugim mesnim proizvodima proizvedenim od onečišćenih sirovina (Pleadin i sur., 2013; Perši i sur., 2014; Pleadin i sur., 2014b). Značajna razina ovoga mikotoksina nađena je i u trajnim kobasicama i suhomesnatim proizvodima dostupnim na tržištu (Dall'Asta i sur., 2010; Pleadin i sur., 2015a; Pleadin i sur., 2015b). Markov i sur. (2013) su u fermentiranim mesnim proizvodima također utvrdili značajno onečišćenje s OTA, ali i neznatno onečišćenje s AFB₁.

Također, u brojnim zemljama svijeta utvrđeno je onečišćenje mlijeka i mliječnih proizvoda s različitim mikotoksini, a čija je pojavnost u mlijeku i mliječnim proizvodima posljedica pojavnosti mikotoksina u hrani za životinje (Coffey i sur., 2009; Flores-Flores i sur., 2015). Pri tom aflatoksin M₁ (AFM₁), kao produkt metabolizma AFB₁, prisutan u mlijeku u slučaju hranidbe životinja onečišćenim krmivima, predstavlja najznačajniji i najtoksičniji mikotoksin u mlijeku, a moguća je prisutnost i drugih vrsta mikotoksina, kao što su npr. fuzarijski mikotoksini. Izlučivanje mikotoksina putem mlijeka općenito nije značajno, a uvjetovano je molekularnom težinom i lipofilnošću mikotoksina te pH gradijentom između krvne plazme i mlijeka (Coffey i sur., 2009; Kalač, 2011). Ipak, kravljje mlijeko važan je dio prehrane ljudi svih dobnih skupina, posebno djece koja su najveći konzumenti mlijeka kao jedne od glavnih namirnica u prvim godinama života.

U pogledu mikotoksina, Znanstveni odbor za hranu Europske komisije utvrdio je prihvatljive dnevne unose čije su vrijednosti za pojedine mikotoksine prikazane u Tablici 6. Obzirom na izrazitu genotoksičnost i kancerogenost aflatoksina, nije bilo moguće odrediti razine ispod kojih aflatoksini nemaju učinka i stoga nisu utvrđene PDU vrijednosti. Za okratoksin A utvrđen je prihvatljivi tjedni unos od (PTU) od 120 ng/kg tjelesne težine (WHO, 2002; IFST, 2017).

Tablica 6. Prihvatljivi dnevni unos (PDU) za odabrane mikotoksine (WHO, 2002; IFST, 2017)

Table 6. Tolerable daily intake (TDI) of mycotoxins (WHO, 2002; IFST, 2017)

Mikotoksin	PDU μgkg ⁻¹ TM ^a
patulin	0,4*
deoksinivalenol	1
nivalenol	0,7**
fumonizin B1	2
fumonizin B2	2
fumonizin B3	2
fumonizin B1+B2+B3	2

^a PDU μgkg⁻¹ TM, prihvatljiv dnevni unos u mikrogramima po kilogramu tjelesne mase

* Za patulin je određena privremena maksimalna vrijednost PDU

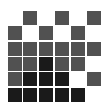
** Za nivalenol je određena privremena vrijednost PDU

Zaključak

Veliki broj kemijskih onečišćivala podrijetlom iz okoliša kumulira se u sirovinama koje se koriste u proizvodnji hrane životinjskog podrijetla te izravnim ili neizravnim putem onečišćenja predstavljaju opasnost za zdravlje čovjeka koji se nalazi na vrhu prehrambenog lanca. Stoga je važno sagledati moguće sinergističke učinke većeg broja kemijskih onečišćivala iz okoliša koji mogu posljedično biti prisutni u hrani životinjskog podrijetla namijenjenoj prehrani ljudi odnosno krmivima, krmnim smjesama i vodi. Osim sustavne kontrole brojnih kemijskih onečišćivala iz okoliša, nužno je preventivno djelovanje u vidu metoda sprječavanja onečišćenja, a ukoliko do onečišćenja i dođe potrebna je primjena efikasnih metoda detoksikacije odnosno dekontaminacije sirovina i finalnih proizvoda.

Literatura

- Abou-Arab, A.A.K. (2002) Degradation of organochlorine pesticides by meat starter in liquid media and fermented sausage. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 33–41.
- Amaral-Mendes J.J. (2002) The endocrine disrupters: A major medical challenge. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 781–788.
- Andrée S., Jira W., Schwind K.-H., Wagner H., Schwägle F. (2010) Chemical safety of meat and meat products. *Meat Science*, 86, 38–48.
- Asefa D.T., Kure C.F., Gjerde R.O., Langsrud S., Omer M.K., Nesbakken T., Skaar I. (2011) A HACCP plan for mycotoxigenic hazards associated with dry-cured meat production processes. *Food Control*, 22, 831–837.
- Authman M.M.N., Zaki M.S., Khallaf E.A., Abbas H.H. (2015) Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. *Journal of Aquaculture Research & Development*, 6:328. doi:10.4172/2155-9546.1000328
- Barhoumi S., Messaoudi I., Deli T., Saïd K., Kerkeni A. (2009) Cadmium bioaccumulation in three benthic fish species, *Salaria basilisca*, *Zosterisessor ophiocephalus* and *Solea vulgaris* collected from the Gulf of Gabes in Tunisia. *Journal of Environmental Science (China)*, 21, 980–984.
- Bayarri S., Baldassari L.T.R., Iacovella N., Ferrara F., Di Domenico A. (2001) PCDDs, PCDFs, PCBs and DDE in edible marine species from the Adriatic Sea. *Chemosphere*, 43, 601–610.
- Bennett J.W., Klich M. (2003) Mycotoxins. *Clinical Microbiology Reviews*, 16, 497–516.
- Biehl M.L., Buck W.J. (1987) Chemical contaminants: their metabolism and their residues. *Journal of Food Protection*, 50, 1058–1073.
- Biswas A.K., Kondaiah N., Anjaneyulu A.S.R., Mandal P.K. (2010) Food safety concerns of pesticides, veterinary drug



residues and mycotoxins in meat and meat products. *Asian Journal of Animal Science*, 4, 46-55.

Bogdanović T., Ujević I., Sedak M., Listeš E., Šimat V., Petričević S., Poljak V. (2014) As, Cd, Hg and Pb in four edible shellfish species from breeding and harvesting areas along the eastern Adriatic Coast, Croatia. *Food Chemistry*, 146, 197-203.

Castillo M., Carbonell E., González C., Miralles-Marco A. (2012) Pesticide Residue Analysis in Animal Origin Food: Procedure Proposal and Evaluation for Lipophilic Pesticides. In: Soundararajan R.P. (ed): Pesticides - Recent Trends in Pesticide Residue Assay, InTech, USA. Dostupno na: <https://www.intechopen.com/books/pesticides-recent-trends-in-pesticide-residue-assay/pesticide-residue-analysis-in-animal-origin-food-procedure-proposal-and-evaluation-for-lipophilic-pe/>. Pristupljeno: 20.03.2017.

Centre for Food Safety (CFS) of the Food and Environmental Hygiene Department (FEHD) of the Government of the Hong Kong Special Administrative Region (2014) Organochlorine Pesticide Residues, The First Hong Kong Total Diet Study. Report No. 8.

Cincier D.C., Petit-Ramel M., Faure R., Bortolato M. (1998) Cadmium accumulation and metallothionein biosynthesis in *Cyprinus carpio* tissues. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61, 793-799.

Claisse D. (1989) Chemical contamination of French coasts: the results of a ten years mussel watch. *Marine Pollution Bulletin*, 20, 523-528.

Coffey R., Cummins E., Ward S. (2009) Exposure assessment of mycotoxins in dairy milk. *Food Control*, 20, 239-249.

Costabeber I., Sifuentes dos Santos J., Odorissi Xavier A.A., Weber J., Leal Leães F., Bogusz Junior S., Emanuelli T. (2006) Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in meat and meat products from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Food and Chemical Toxicology*, 44, 1-7.

Covaci A., Gheorghe A., Schepens P. (2004) Distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and a-HCH enantiomers in pork tissues. *Chemosphere*, 56, 757-766.

Dall'Asta C., Galaverna G., Bertuzzi T., Moseriti A., Pietri A., Dossena A., Marchelli R. (2010) Occurrence of ochratoxin A in raw ham muscle, salami and dry-cured ham from pigs fed with contaminated diet. *Food Chemistry*, 120, 978-983.

Dietz R., Riget F., Johansen P. (1996) Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Science of the Total Environment*, 186, 67-93.

Edujee G.H., Gair A.J. (1996) Validation of a methodology for modeling PCDD and PCDF intake via the foodchain. *Science of the Total Environment*, 183, 211-229.

Erickson M.D. (1997) Analytical Chemistry of PCBs. Second ed., CRC, Lewis publishers, Boca Raton, FL, USA.

European Food Safety Authority (EFSA) (2011) The 2009 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 9 (11): 2430.

European Food Safety Authority (EFSA) (2015) Scientific Opinion Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risks of methylmercury in fish/seafood. *EFSA Journal*, 13 (1): 3982.

European Food Safety Authority (EFSA) (2015) Scientific statement on the health-based guidance values for dioxins and dioxin-like PCBs. *EFSA Journal*, 13(5):4124.

FAO/WHO (2004) Joint Expert Committee on Food Additives. Summary Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA1956-2003), (First through sixty-first meetings). Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute.

FAO/WHO (2011) Evaluation of certain food additives and contaminants (Seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). WHO Technical Report Series, No. 960. Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization, ILSI Press International Life Sciences Institute.

Feil V.J., Ellis R.L. (1998) The USDA perspective on dioxin concentrations in dairy and beef. *Journal of Animal Science*, 76, 152-159.

Ferreira M., Caetano M., Antunes P., Costa J., Gil O., Bandarra N., Pousão-Ferreira P., Vale C., Reis-Henriques M.A. (2010) Assessment of contaminant and biomarkers of wild and farmed sea bass. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73, 579-588.

Ferreira V., Barbosa J., Vendeiro S., Mota A., Silva F., Monteiro M.J., Hogg T., Gibbs P., Teixeira P. (2006) Chemical and microbiological characterization of *alheira*: A typical Portuguese fermented sausage with particular reference to factors relating to food safety. *Meat Science*, 73, 570-575.

Flores-Flores M.E., Lizarraga E., López de Cerain A., González-Peñas E. (2015) Presence of mycotoxins in animal milk: A review. *Food Control*, 53, 163-176.

Francesconi K.A. (2010) Arsenic species in seafood: origin and human health implications. *Pure and Applied Chemistry*, 82, 373-381.

Fukal L., Sova Z. (1988) Survey of the presence of aflatoxin in eggs. *Veterinarna Medicina*, 33, 675-681.

Gareis M., Scheuer R. (2000) Ochratoxin A in meat and meat products. *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 51, 102-104.

Garrido-Frenich A., Bolaños P.P., Vidal J.L.M. (2007) Multiresidue analysis of pesticides in animal liver by gas chromatography using triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1153, 194-202.

Glynn A.W., Wernroth L., Atuma S., Linder C.-E., Aune M., Nilsson I., Darnerud P.O. (2000) PCB and chlorinated pesticide concentrations in pork and bovine adipose tissue in Sweden 1991-1997: spatial and temporal trends. *Science of the Total Environment*, 246, 195-206.

González-Weller D., Karlsson L., Caballero A., Hernández F., Gutiérrez A., González-Iglesias T., Marino M., Hardison A. (2006) Lead and cadmium in meat and meat products consumed by the population in Tenerife Island, Spain. *Food Additives and Contaminants*, 23, 757-763.

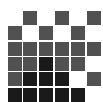
Hrvatska agencija za hranu (HAH) (2010) Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani (Marinculić A., Galić K., Habrun B., Delaš F., Vasić-Rački Đ., Brlek-Gorski D., ur.), Grafika d.o.o., Osijek.

Hajeb P., Sloth J.J., Shakibazadeh Sh., Mahyudin N.A., Afsah-Hejri L. (2014) Toxic Elements in Food: Occurrence, Binding, and Reduction Approaches. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 457-472.

Halliwell D., Turoczy N., Stagnitti F. (2000) Lead concentrations in *Eucalyptus* sp. in a small coastal town. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 65, 583-590.



- Herzallah S.M. (2009) Determination of aflatoxins in eggs, milk, meat and meat products using HPLC fluorescent and UV detectors. *Food Chemistry*, 114, 1141-1146.
- Hoha G.V., Costăchescu E., Leahu A., Păsărin B. (2014) Heavy metals contamination level in processed meat marketed in Romania. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13, 2411-2415.
- Honstead J.P., Dreesen D.W., Stubblefield R.D., Shotwell O.L. (1992) Aflatoxins in swine tissues during drought conditions: an epidemiological study. *Journal of Food Protection*, 55, 182-186.
- Institute of Food Science and Technology (IFST) (2017) Mycotoxins. Dostupno na: <http://www.ifst.org/knowledge-centre/information-statements/mycotoxins>. Pristupljeno: 18. Svibnja 2017.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1993a) Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 58, IARC, Lyon, France.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1993b) Some naturally occurring substances: food items and constituents, heterocyclic aromatic amines and mycotoxins. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 56, IARC, Lyon, France.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (2002) Aflatoxins. IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Vol. 82, IARC, Lyon, France.
- Kalač P. (2011) The effects of silage feeding on some sensory and health attributes of cow's milk: A review. *Food Chemistry*, 125, 307-317.
- Kan C.A., Meijer G.A.L. (2007) The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Animal Feed Science and Technology*, 133, 84-108.
- Kmetič I., Murati T., Kvakanić K., Ivanjko M., Šimić B. (2012) Poliklorirani bifenili – toksičnost i rizici. *Croatian Journal of Food Science and Technology*, 4, 71-80.
- Koller B. (1992) Occurrence of ochratoxin A in samples of liver and kidney from pigs slaughtered in Steiermark, Austria. *Wiener Tierärztliche Monatsschrift*, 79:1, 31.
- Krželj M., Kuzmanić-Šamija R., Lakoš V., Šimat V., Krželj V. (2011) Problem unosa žive u organizam prehranom namirnicama iz mora. Nasljedne metaboličke bolesti 2011. U: Barić I. (ed): Djeca, metali i nove bolesti, 92-101. Medicinska naklada, Zagreb, Hrvatska.
- LeDoux M. (2011) Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. *Journal of Chromatography A*, 1218, 1021-1036.
- Lukáčová A., Golian J., Massányi P., Formicki G. (2014) Lead concentration in meat and meat products of different origin. *Potravinarstvo*, 8, 43-47.
- Mariam I., Iqbal S., Nagra S.A. (2004) Distribution of some trace and macro minerals in beef, mutton and poultry. *International Journal of Agriculture and Biology*, 6, 816-820.
- Marinković, N., Pašalić D., Ferencak G., Gršković B., Stavljenić Rukavina A. (2010) Dioxins and human toxicity. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 61, 445-453.
- Markov K., Pleadin J., Bevardi M., Vahčić N., Sokolić Mihalek D., Frece J. (2013) Natural occurrence of aflatoxin B1, ochratoxin A and citrinin in Croatian fermented meat products. *Food Control*, 34, 312-317.
- Munóz O., Bastias J.M., Araya M., Morales A., Orellana C., Rebolledo R., Velez D. (2005) Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a total diet study. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1647-1655.
- Murati, T., Šimić, B., Kniewald, J., Pleadin, J., Kmetič, I. (2014) Organoklorovi insekticidi – mehanizmi toksičnog djelovanja. *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition*, 9, 97 – 109.
- National Research Council (NRC) (2005) Mineral tolerance of animals. The National Academies Press, Washington DC, USA.
- Nkansah M.A., Amoako C.O. (2010) Heavy metal content of some common spices available in markets in the Kumasi metropolis of Ghana. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 44, 215-222.
- Nougadère A., Sirot V., Kadar A., Fastier A., Truchot E., Vergnet C., Hommet F., Baylé J., Gros P., Leblanc J.C. (2012) Total diet study on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers. *Environment International*, 45, 135-150.
- Oliveri Conti G., Copat C., Ledda C., Fiore M., Fallico R., Sciacca S., Ferrante M. (2012) Evaluation of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in *Mullus barbatus* from Sicily Channel and Risk-Based Consumption Limits. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 946-950.
- Olmedo P., Pla A., Hernández A.F., Barbier F., Ayouni L., Gil F. (2013) Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environment International*, 59, 63-72.
- Ozkutlu F., Kara S.M., Sekeroglu N. (2006) Heavy metals, micronutrients, mineral content, toxicity, trace elements. *ISHS Acta Horticulturae*, 22, 756-760.
- Patandin S., Dagnelie P.C., Mulder P.G., Op de Coul E., van der Veen J.E., Weisglas-Kuperus N., Sauer P.J. (1999) Dietary exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins from infancy until adulthood: A comparison between breast-feeding, toddler, and long term exposure. *Environmental Health Perspectives*, 107, 45-51.
- Patterson D.S.P., Glancy E.M., Roberts B.A. (1980) The 'carry over' of aflatoxin M1 into the milk of cows fed rations containing a low concentration of aflatoxin B1. *Food and Cosmetics Toxicology*, 18:35-37.
- Perši N., Pleadin J., Kovačević D., Scortichini G., Milone S. (2014) Ochratoxin A in raw materials and cooked meat products made from OTA-treated pigs. *Meat Science*, 96, 203-210.
- Pleadin J., Bogdanović T. (2016) Chemical hazards in fermented meats. U: Zdolec, N. (ed): Fermented Meat Products: Health Aspects, str. 417-449. Boca Raton, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.
- Pleadin J., Kovačević D., Perši N. (2015b) Ochratoxin A contamination of the autochthonous dry-cured meat product "Slavonski Kulen" during a six-month production process. *Food Control*, 57, 377-384.



- Pleadin J., Malenica Staver M., Vahčić N., Kovačević D., Milone S., Saftić L., Scortichini G. (2015a) Survey of aflatoxin B₁ and ochratoxin A occurrence in traditional meat products coming from Croatian households and markets. *Food Control*, 52, 71-77.
- Pleadin J., Perši N., Kovačević D., Vahčić N., Scortichini G., Milone S. (2013) Ochratoxin A in traditional dry-cured meat products produced from sub-chronic-exposed pigs. *Food Additives and Contaminants Part A*, 30, 1827-1836.
- Pleadin J., Perši N., Kovačević D., Vulić A., Frece J., Markov K. (2014b) Ochratoxin A reduction in meat sausages using processing methods practiced in households. *Food Additives and Contaminants Part B*, 7, 239-246.
- Pleadin J., Vulić A., Perši N., Škrivanko M., Capek B., Cvetnić Ž. (2014a) Aflatoxin B₁ occurrence in maize sampled from Croatian farms and feed factories during 2013. *Food Control*, 40, 286-291.
- Richard J.L. (2007) Some major mycotoxins and their mycotoxicoses – An overview. *International Journal of Food Microbiology*, 119, 3-10.
- Sawinsky J., Halasz A., Borbiri N., Macsai G. (1989) Investigation into the mycotoxin content of pork. *Elelmezési Ipar*, 43, 298-299.
- Schechter A., Cramer P., Boggess K., Stanley J., Olson J.R. (1997) Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB and DDE congeners in pooled food samples collected in 1995 at supermarkets across the United States. *Chemosphere*, 34, 1437-1447.
- Scheuer R. (1989) Investigation into the occurrence of ochratoxin A. *Fleischwirtschaft*, 69, 1400-1404.
- Sova Z., Fibir J., Reisnerova H., Mostechy J. (1990) Aflatoxin B₁ residue in muscle and organs of pigs reared in the pig fattening testing station. *Sbornik Vysoke Skoly Zemedelske v Praze, Fakulta Agronomicka. Rada B, Zivocisna Vyroba*, 52, 3-8.
- Toldrá F., Reig M. (2007) Chemical Origin Toxic Compounds. U: Toldra F. (ed): Handbook of Fermented Meat and Poultry, str. 469-475. Blackwell Publishing, Ames, USA.
- Uredba Komisije (EZ) br. 1881/2006 od 19. prosinca 2006. o utvrđivanju najvećih dopuštenih količina određenih kontaminanata u hrani. Službeni list Europske unije, L 364.
- Uredba Komisije (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća od 23. veljače 2005. o maksimalnim razinama ostataka pesticida u ili na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla i o izmjeni Direktive Vijeća 91/414/EEZ. Službeni list Europske unije, L 070.
- Van den Berg M., Birnbaum Albertus L., Bosveld T.C., Brunstrdm B., Cook P., Feely M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., Rolaf van Leeuwen F.X., Djien Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Warn F., Zacharewski T. (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and for Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106, 775-792.
- World Health Organization (WHO) (1993) Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. Second ed. WHO, Geneva, Switzerland.
- World Health Organization (WHO) (2002) Report on meetings of expert committees and study groups - Evaluation of certain mycotoxins. Dostupno na: http://apps.who.int/gb/archive/pdf_files/EB110/eeb1106.pdf. Pristupljeno: 18. Svibnja 2017.
- World Health Organization (WHO) (2012) Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR). Dostupno na: <http://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/Home/Range/P-R>. Pristupljeno: 17. Svibnja 2017.
- World Health Organization (WHO) (2014) Dioxins and their effects on human health. Dostupno na: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs225/en/>. Pristupljeno: 01.04.2017.